

Phénomènes de transport
dans les structures en couches

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

ROLAND FIVAZ

de Corcelles près Payerne
(Vaud)

Thèse N° 1396

1965

Bâle
Imprimerie Birkhäuser S. A.

1966

Phénomènes de transport
dans les structures en couches

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

ROLAND FIVAZ

de Corcelles près Payerne
(Vaud)

Thèse N° 1396

Bâle
Imprimerie Birkhäuser S. A.
1966

La Faculté des sciences, sur le préavis du professeur MARTIN PETER, directeur de thèse, et d'une commission composée des professeurs CHARLES P. ENZ et ROGER LACROIX, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 17 juillet 1965.

Thèse N° 1396

Le doyen:
MARC R. SAUTER

Texte condensé de la thèse N° 1396 approuvée par la faculté des sciences.

Des copies en microfilms du texte complet peuvent être obtenues auprès de la Bibliothèque publique et universitaire de Genève.

Le texte complet peut être consulté à cette bibliothèque ou à la Bibliothèque Nationale Suisse à Berne.



Phénomènes de transport dans les structures en couches

Résumé. Certains composés semiconducteurs consistent en un empilement lâche de couches planes dans lesquelles les atomes sont fortement liés. Une structure de ce genre a de nombreux effets sur les propriétés des porteurs de charges, notamment sur leur spectre d'énergie, leur extension spatiale et leur comportement dans le cristal élastique. On montre en particulier que les porteurs ont tendance à être localisés dans les couches, mais qu'ils exercent en contre partie des forces tendant à élargir les couches pour y diminuer l'énergie de localisation. Il en résulte une interaction spécifique avec le réseau cristallin qui engendre les processus de relaxation dominants à haute température. Des mesures de résistance électrique et d'effet Hall relevées sur plusieurs composés ayant la structure envisagée confirment l'existence de cette interaction avec les modes de vibration optique qui décrivent l'épaisseur variable des couches.

Introduction

Parmi les cristaux semi-conducteurs connus, il existe une famille de composés binaires dont la structure cristalline peut se décrire comme un empilement lâche de couches planes distinctes, elles-mêmes formées de quelques feuillets monoatomiques superposés. Comme exemple typique nous donnons à la figure 1 une vue perspective de la structure d'un de ces composés, le GaSe, où la couche centrale est nettement discernable des deux couches adjacentes. Dans ces couches minces, les atomes sont étroitement liés par covalence, et les distances interatomiques ont les faibles valeurs correspondantes (2,3 à 2,5 angströms). En revanche, les atomes les plus voisins de deux couches adjacentes ont entre eux de grandes distances supérieures à 3 angströms et les forces de cohésion, du type van der Waals, sont beaucoup plus faibles que dans les couches. De la sorte, les composés cristallisant dans cette structure, que nous appelons «en couches», se caractérisent à la fois par la bonne stabilité thermique découlant des grandes forces de cohésion par covalence, et une extrême fragilité puisque la moindre sollicitation mécanique tend à les cliver parallèlement aux couches.

Avec des modes de liaison aussi différents selon la direction, les atomes du cristal s'entourent, à l'état fondamental, de distributions de charge locales extrêmement asymétriques. Cette asymétrie concrétise le fait que les différentes directions de l'espace dans les structures en couches sont loin d'être équivalentes comme elles le sont approximativement dans les corps envisagés habituellement en physique du solide. Cette non-équivalence requiert une représentation explicite dont la description de la structure comme un empilement de couches discernables suggère une formulation élémentaire: dans des couches assimilables à des films conducteurs homogènes, l'énergie potentielle d'une particule est la somme d'une composante «verticale»,

dépendant de la variable z selon la normale à la couche, et d'une composante «horizontale», dépendant de deux variables équivalentes x et y selon deux axes normaux dans le plan des couches. Nous supposons donc que la séparation des variables est possible même dans les solides en couches réels et justifierons cette hypothèse en confrontant avec l'expérience ses conséquences spécifiques sur les propriétés de transport.

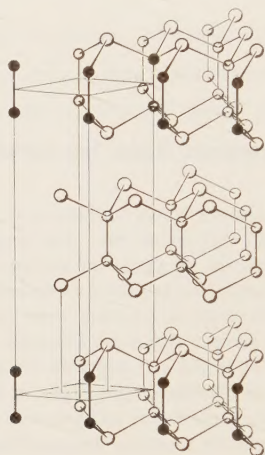


Figure 1

Vue en perspective de la structure du GaSe

Dans les solides réels, le potentiel est en fait plus complexe que dans le modèle ci-dessus: reflétant l'empilement caractéristique des couches les unes sur les autres, il est alternativement bas dans les couches, où prévalent les forces de cohésion intenses dues au partage des électrons de valence, et pratiquement nul entre les couches où les liaisons ne proviennent que de relations de phase entre électrons distants. Il se présente donc en gros comme une suite de puits profonds, juxtaposés dans la direction verticale et séparés par des barrières élevées. Le fond des puits est en outre perturbé périodiquement dans les directions horizontales par la présence des noyaux atomiques.

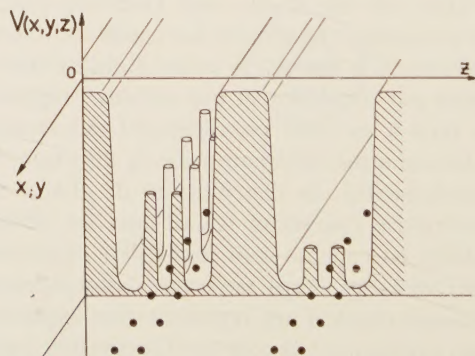


Figure 2

Représentation schématique du potentiel effectif

Quelque peu idéalisé, ce potentiel aurait l'allure représentée à la figure 2 pour un cristal ne comprenant qu'une paire d'atomes par cellule primitive; il n'est donc qu'approximativement assimilable à la somme de deux composantes séparées: l'une dépendant de la variable verticale, z , a les grands gradients locaux nécessaires pour décrire la suite des puits alternant avec les barrières, et l'autre, en x et y , préserve la périodicité du potentiel exact dans le plan des couches avec des gradients locaux relativement bas.

Bien que les variables ne soient en fait pas strictement séparables, l'anisotropie du milieu en couches conduit à un spectre d'énergie rappelant celui d'un modèle séparable car l'hamiltonien se compose de parties qui commutent au moins approximativement entre elles. Il ressort ainsi des propriétés générales des fonctions d'onde d'intérêt fondamental pour l'interprétation des propriétés physiques. Par ailleurs, la séparation des variables permet de distinguer aisément les conditions de propagation des particules qui diffèrent selon les directions: les mouvements dans les directions horizontales relèvent de la dynamique des particules libres à masse effective comme dans les arrangements atomiques serrés; dans la direction verticale, en revanche, l'opacité des barrières de potentiel restreint considérablement la propagation des particules de couche en couche; ce mouvement vertical se prête plutôt à une formulation de tight-binding avec très faible interaction mutuelle entre niveaux locaux contigus. Les porteurs tendent en conséquence à se comporter dans le cristal en couches comme des particules mobiles dans un empilement de couches indépendantes.

A la limite, les porteurs se trouvent donc confinés dans les puits de potentiel portés par les atomes des couches. La mécanique quantique enseigne que, dans l'approximation adiabatique, une particule localisée dans un puits exerce des forces expansives tendant à écarter les parois du puits pour y diminuer la densité d'énergie. Comme les couches sont en réalité déformables, en largeur notamment, par distorsion élastique du réseau cristallin, le jeu de ces forces de nature quantique donne lieu à une interaction porteur-réseau imputable à la structure même du solide en couches. Cette interaction spécifique que nous appellerons «interaction quantique» est dominante par rapport à celles liées à d'autres déformations du réseau puisqu'elle fait intervenir les plus hauts gradients de potentiel disponibles. Elle engendre donc des processus de relaxation spécifiques et identifiables dans des mesures de conductibilité en fonction de la température.

En vue de comparaisons détaillées avec l'expérience, nous établirons théoriquement les propriétés de transport spécifiques des structures en couches. Nous ferons ensuite état des mesures de conductivité électrique et d'effets galvanomagnétiques relevées sur divers composés de cette structure. Enfin, nous montrerons que la représentation à variables séparées et le nouveau mécanisme d'interaction suggéré offrent une interprétation cohérente des résultats expérimentaux.

1. Partie théorique

Dans cette partie, nous présentons un modèle basé sur l'hypothèse que le potentiel effectif des porteurs dans les solides en couches autorise une représentation à variables séparées des états propres de l'hamiltonien à un électron du cristal. Ces développements théoriques sont uniquement destinés à faire ressortir les propriétés spécifiques des structures en couches, à l'exclusion d'influences accidentelles liées aux variantes

mineures de la structure des cristaux réels. C'est pourquoi nous considérerons dans cette partie théorique le modèle d'un cristal en couches «idéal» où ne sont retenues que les caractéristiques essentielles communes à tous les composés en couches réels que nous examinerons.

Ce cristal modèle est défini comme l'empilement de couches planes identiques, elles-mêmes formées d'une rangée unique de cellules unitaires juxtaposées sur un plan. Les couches constituent l'élément primitif de symétrie de translation selon leur normale de direction z , dite «verticale», et le pas dans cette direction est d_z . Le réseau des couches sera supposé carré, de pas $d_x = d_y$ selon les axes cartésiens du plan $x y$, dénoté aussi par s et dit «horizontal». Sur une hauteur L sont empilées $N_z L$ couches de surface S contenant $N_s S$ cellules primitives, de sorte que la densité des cellules est $N = N_s N_z$ et le volume du cristal est $V = S L$. Les cellules unitaires ont un plan médian de symétrie horizontal et contiennent des atomes en petit nombre (2, 3 ou 4 suivant les cas), qui forment la base du réseau de Bravais défini par le vecteur de réseau d . Ces atomes sont situés soit sur le plan de symétrie, soit par paires de même espèce de part et d'autre de ce plan, et leur position dans la cellule est dénotée par des vecteurs de base b .

Pour les vecteurs tels que n , position des cellules, ou p , impulsion, nous adoptons la convention suivante, avec i, j, k les vecteurs unitaires sur trois axes cartésiens:

$$a_s = i a_x + j a_y, \quad a_z = k a_z, \quad a = a_s + a_z.$$

Le vecteur position lui-même est décomposé suivant $r = s + z = i x + j y + k z$. Enfin la première zone de Brillouin du cristal idéal ainsi défini est un parallélépipède rectangle de hauteur $2\pi \hbar/d_z$ suivant l'axe p_z , à base carrée dans le plan p_s , de côté $2\pi \hbar/d_s$ selon les axes p_x et p_y .

2. Etats propres des porteurs

2.1. Postulat de séparation des variables

L'hamiltonien à un électron

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_n V(r - n) \quad (2.1)$$

a, comme de coutume, des états propres compatibles avec la symétrie de translation du potentiel effectif, c'est-à-dire des états délocalisés de Bloch représentant la propagation de la particule dans le cristal:

$$H_{el} |p\rangle = \varepsilon(p) |p\rangle. \quad (2.2)$$

Ces états, ainsi que les valeurs propres associées, ont une multiplicité correspondant aux diverses bandes permises dans le spectre, que nous omettons ici afin d'alléger la notation.

Comme nous le décrivons dans l'introduction, les effets spécifiques que nous cherchons à représenter proviennent de la manière dont les hauts gradients de potentiel locaux affectent les distributions locales de charge. Il convient donc de

remonter au niveau cellulaire, ce qui peut se faire en toute généralité par le recours à la transformation de WANNIER [1]¹⁾:

$$|n\rangle = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{n}/\hbar} |\mathbf{p}\rangle. \quad (2.3)$$

Ces états $|n\rangle$, qui constituent la description la plus localisée compatible avec la symétrie de translation, sont des combinaisons orthonormalisées d'états subcellulaires, c'est-à-dire des diverses orbites créées par la réunion des atomes constitutifs du cristal. Nous explicitons le caractère asphérique de ces orbites en supposant que leurs combinaisons cellulaires $a_n(\mathbf{r})$ sont représentables au premier ordre par des produits de fonctions à variables séparées:

$$|n\rangle \equiv a_n(\mathbf{r}) = a_{n_s}(\mathbf{s}) \cdot a_{n_z}(\mathbf{z}). \quad (2.4)$$

Cette forme séparée, qui approche les solutions exactes de l'hamiltonien, s'impose naturellement comme une structure fonctionnelle d'essai convenant à l'évaluation variationnelle des énergies propres. Le problème variationnel consiste à isoler dans le potentiel cellulaire une composante Z dépendant seulement de z et une composante $v(\mathbf{r})$ dépendant des 3 coordonnées, mais dont la dépendance en z est plus faible que celle de Z :

$$V(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + Z(\mathbf{z}). \quad (2.5)$$

En fonction de ce mode de partition à priori arbitraire et considéré comme un paramètre ajustable, on peut évaluer l'énergie sur la base d'essai (2.4), qui conduit successivement à la séparation des états de Bloch:

$$\begin{aligned} |\mathbf{p}\rangle &= |\mathbf{p}_s\rangle |\mathbf{p}_z\rangle, \\ |\mathbf{p}_s\rangle &= N_s^{-1/2} \sum_{n_s} e^{-i\mathbf{p}_s\cdot\mathbf{n}_s/\hbar} |n_s\rangle, \\ |\mathbf{p}_z\rangle &= N_z^{-1/2} \sum_{n_z} e^{-i\mathbf{p}_z\cdot\mathbf{n}_z/\hbar} |n_z\rangle, \end{aligned} \quad (2.6)$$

puis à la séparation de l'hamiltonien et de l'équation de Schrödinger:

$$H_{\ell l}^s = - \left[\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla_s^2 + \sum_{n_s} \bar{v}(\mathbf{s} - \mathbf{n}_s); \quad H_{\ell l}^s |\mathbf{p}_s\rangle = \varepsilon_s(\mathbf{p}_s) |\mathbf{p}_s\rangle, \quad (2.7a)$$

$$H_{\ell l}^z = - \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \right] + \sum_{n_z} Z(\mathbf{z} - \mathbf{n}_z); \quad H_{\ell l}^z |\mathbf{p}_z\rangle = \varepsilon_z(\mathbf{p}_z) |\mathbf{p}_z\rangle, \quad (2.7b)$$

où

$$\bar{v}(\mathbf{s}) = \langle \mathbf{p}_z | \sum_{n_z} v(\mathbf{r} - \mathbf{n}_z) | \mathbf{p}_z \rangle. \quad (2.8)$$

Le calcul variationnel aboutit à une énergie totale

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_z(\mathbf{p}_z) + \varepsilon_s(\mathbf{p}_s), \quad (2.9)$$

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la Bibliographie, page 261.

somme des valeurs propres des équations (2.7), qui prend une valeur minimale pour un certain mode de partition que l'on peut appeler autocohérent dans cette formulation à variables séparées. Cette somme reproduit les valeurs propres de l'hamiltonien initial (2.1) avec une exactitude d'autant plus grande que le potentiel est plus proche d'une superposition de composantes séparées. Il est donc clair que la partition autocohérente du potentiel cellulaire attribue à la partie verticale $Z(z)$ la forme d'un puits profond absorbant la majeure partie du potentiel négatif disponible dans les couches. L'autre partie non séparée $v(\mathbf{r})$ contient essentiellement les fluctuations périodiques détaillées du potentiel au voisinage des atomes (pseudopotentiels), ainsi que les fluctuations du potentiel réel autour des parois moyennes décrites par la partie verticale; puisqu'elle dépend peu de z , elle a, selon (2.8), une moyenne $\bar{v}(\mathbf{s})$ qui ne dépend pratiquement pas de $\mathbf{p}_z$. Cette moyenne constitue avec $Z(z)$ la définition optimale de la superposition de composantes considérée dans l'introduction.

Même sans préciser davantage le mode de partition autocohérent, on voit que le calcul des variations aboutit à une énergie optimale qui a, suivant (2.7) et (2.9), l'expression formelle suivante:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{p}) &= \langle \mathbf{p} | H_{el} | \mathbf{p} \rangle = \varepsilon_s + \varepsilon_z + \varepsilon(\mathbf{p}) \\ \varepsilon_s &= \langle \mathbf{n}_s | H_{el}^s | \mathbf{n}_s \rangle \\ \varepsilon_z &= \langle \mathbf{n}_z | H_{el}^z | \mathbf{n}_z \rangle \\ \varepsilon(\mathbf{p}) &= \sum_{\substack{\mathbf{n}_s - \mathbf{n}'_s}} I_{\mathbf{n}_s \mathbf{n}'_s} e^{i\mathbf{p}_s(\mathbf{n}_s - \mathbf{n}'_s)/\hbar} + \sum_{\substack{\mathbf{n}_z - \mathbf{n}'_z}} I_{\mathbf{n}_z \mathbf{n}'_z} e^{i\mathbf{p}_z(\mathbf{n}_z - \mathbf{n}'_z)/\hbar} \\ I_{\mathbf{n}_s \mathbf{n}'_s} &= \langle \mathbf{n}'_s | H_{el}^s | \mathbf{n}_s \rangle \\ I_{\mathbf{n}_z \mathbf{n}'_z} &= \langle \mathbf{n}'_z | H_{el}^z | \mathbf{n}_z \rangle.\end{aligned}\quad (2.10)$$

On reconnaît dans ces formules les éléments de matrice qui sont l'extension sur la base de Wannier des concepts de l'approche de tight-binding: les constantes $\varepsilon_s + \varepsilon_z$ sont des énergies locales voisines des niveaux cellulaires dégénérés, tandis que I représente des énergies de recouvrement entre cellules dans les différentes directions gouvernant l'élargissement de ces niveaux en bandes de conduction.

2.2. Structure du spectre d'énergie

Si l'on tient compte maintenant de la double multiplicité des solutions complètes provenant de la résolution séparée des deux équations aux valeurs propres (2.7), nous sommes à même de constituer le spectre complet des états propres des porteurs dans le cristal en couches. D'une part, l'équation (2.7b) a des valeurs propres formant un système de bandes $\varepsilon_z^v(\mathbf{p}_z)$, auxquelles correspondent des états propres $|\mathbf{p}_z^v\rangle$. Chaque valeur de l'indice v détermine une moyenne horizontale du potentiel différente selon (2.8), $\bar{v}^v(\mathbf{s})$. L'équation (2.7a) a donc d'autre part des valeurs propres à double indice $\varepsilon_s^{\mu v}(\mathbf{p}_s)$, dont les états propres correspondants sont $|\mathbf{p}_s^{\mu v}\rangle$. Complétées par ces indices, les équations (2.6) et (2.9) s'écrivent:

$$\varepsilon^{\mu v}(\mathbf{p}) = \varepsilon_z^v(\mathbf{p}_z) + \varepsilon_s^{\mu v}(\mathbf{p}_s), \quad (2.11)$$

$$|\mathbf{p}^{\mu v}\rangle = |\mathbf{p}_s^{\mu v}\rangle |\mathbf{p}_z^v\rangle. \quad (2.12)$$

Les états ont bien les propriétés d'orthogonalité voulues pour former un système de bandes à double multiplicité :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}^{\mu' \nu'} | \mathbf{p}^{\mu \nu} \rangle &= \delta_{\mu' \mu} \delta_{\nu' \nu} \\ \langle \mathbf{n}^{\mu' \nu'} | \mathbf{n}^{\mu \nu} \rangle &= \delta_{\mu' \mu} \delta_{\nu' \nu} \end{aligned} \quad (2.13a)$$

Dans cette approximation de premier ordre, les fonctions d'états verticales sont mutuellement orthogonales

$$\langle \mathbf{p}_z^{\nu'} | \mathbf{p}_z^{\nu} \rangle = \delta_{\nu' \nu} \quad (2.13b)$$

mais les horizontales ne le sont pas nécessairement :

$$\langle \mathbf{p}_s^{\mu' \nu'} | \mathbf{p}_s^{\mu \nu} \rangle \neq \delta_{\mu' \mu} \delta_{\nu' \nu} \quad (2.13c)$$

puisqu'elles sont solutions d'équations de Schrödinger différentes lorsque $\nu' \neq \nu$.

Ce défaut d'orthogonalité apparaît comme l'unique effet du premier ordre de la partie non séparée du potentiel sur les états propres des porteurs ; il joue un rôle important seulement dans les propriétés physiques liées aux transitions des porteurs entre différentes bandes du semiconducteur (par exemple dans les règles de sélection pour l'absorption optique). En revanche, pour ce qui concerne les propriétés de transport dans les bandes permises, la représentation séparée reste valable au premier ordre même si le potentiel effectif comporte un reste irréductible à une superposition de composantes à variables séparées.

2.3 Spectre d'énergie des bandes de conduction

Dans le spectre formel (2.10), des contributions séparées en $\mathbf{p}_s$ et en $\mathbf{p}_z$ définissent les bandes partielles horizontales et verticales respectivement. C'est la forme requise pour appliquer les différentes approximations caractérisant la propagation des porteurs dans les structures en couches : les contributions horizontales relèvent de l'approximation de la masse effective, qui est isotrope dans le plan des couches du cristal idéal, tandis que la contribution verticale se prête à une formulation de tight-binding classique. Explicitement nous écrivons

$$\epsilon(\mathbf{p}) = -4 I_s + (\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2)/2 m_s - 2 I_z \cos(\mathbf{p}_z d_z/\hbar) \quad (2.14)$$

Ici $4 I_s$ et $2 I_z$ figurent les contributions séparées à l'élargissement des niveaux cellulaires en bande et la somme $-4 I_s - 2 I_z$ situe le fond de la bande de conduction, où m_s représente la résistance effective à l'accélération des porteurs parallèlement aux couches.

L'approximation de masse effective se justifie aisément pour les problèmes de transport parallèlement au plan des couches, car les liaisons fortes par covalence donnent lieu à des bandes de grande largeur (quelques eV), bien supérieures aux énergies d'excitation des particules dans le solide. En revanche, nous avons retenu l'expression intégrale de tight-binding pour la contribution verticale au spectre, car l'élargissement décrit par ce terme est très petit : en raison de la faible transparence des barrières de potentiel entre les couches, cette énergie peut en effet être inférieure aux énergies d'excitation des porteurs résultant, entre autres, de l'agitation thermique. Il peut même arriver que I_z soit suffisamment petit pour que l'énergie ne dépende

pratiquement plus de l'impulsion verticale, ce qui représente le cas limite de couches indépendantes où une approche purement bidimensionnelle suffirait à rendre compte des propriétés de propagation des porteurs.

Au spectre (2.14) caractéristique des structures en couches est associée une distribution spécifique des états dans les bandes:

$$D(\varepsilon) = \begin{cases} 2 m_s N_z \arccos (1 - \varepsilon' / 2 I_z) / \hbar^2 & \text{pour } \varepsilon' < 4 I_z \\ 2 \pi m_s N_z / \hbar^2 = D_2 & \text{» } \varepsilon' \geq 4 I_z \end{cases} \quad (2.15)$$

$$D_2 \quad \text{»} \quad \varepsilon' \geq 4 I_z \quad (2.16)$$

où ε' est l'énergie d'excitation telle que $\varepsilon' \neq 0$ pour $p = 0$ (Figure 3). Pour $\varepsilon' \ll 4 I_z$,

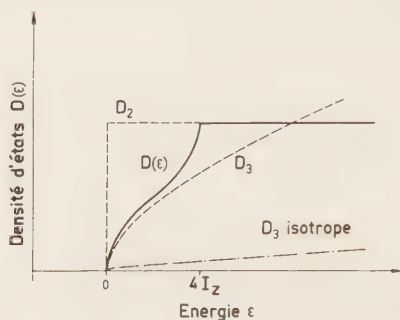


Figure 3

Densité d'états au fond des bandes de conduction

la densité d'états a la forme en $\sqrt{\varepsilon'}$ bien connue dans la physique des corps «quasi-isotropes» et représentée par D_3 dans la figure; mais pour $\varepsilon' \geq 4 I_z$, elle prend le comportement caractéristique d'une géométrie bidimensionnelle où la densité d'états D_2 est constante avec l'énergie. Cette limite «bidimensionnelle» sera considérée comme valable pour la majeure partie du spectre d'énergie entrant en ligne de compte dans les problèmes de transport à température élevée. On peut noter que cette densité est numériquement élevée, et telle que, dans une bande de largeur $\Delta\varepsilon$, $D_2 \Delta\varepsilon \approx N$. Comme indiqué dans la figure, elle est supérieure à la densité d'états D_3 isotrope habituellement attribuée aux solides. Cette différence montre que la structure a tendance à réduire à l'épaisseur des couches la dimension verticale des particules réelles (au sens de l'extension d'un paquet d'onde compatible avec le principe d'incertitude).

En résumé, la limite «bidimensionnelle» que nous considérerons comme caractéristique des bandes de conduction dans les structures en couches est définie par les relations approchées:

$$D(\varepsilon) \approx D_2; \quad \varepsilon(\mathbf{p}) \approx \varepsilon(\mathbf{p}_s); \quad D_2 \Delta\varepsilon \approx N. \quad (2.17)$$

3. Interaction quantique des porteurs avec le réseau

Le système composite d'un porteur de charge de coordonnée $\mathbf{r}$ dans un réseau élastique, décrit par les déviations η_{nb} des atomes par rapport à la configuration d'équilibre, est régi par l'hamiltonien

$$H = H_{el} + H_{int} + H_{rés}. \quad (3.1)$$

H_{el} est l'hamiltonien du porteur dans le réseau parfait, $H_{rés}$ est celui du réseau isolé et H_{int} a la forme «linéarisée»

$$H_{int} = \sum_{nb} \eta_{nb} \partial V(\mathbf{r} - \mathbf{n}, \dots, \eta_{nb} \dots) / \partial \eta_{nb} . \quad (3.2)$$

Il a sur la base de Wannier des éléments de matrice diagonaux dominants, et les composantes verticales du gradient $\partial V / \partial \eta_{bz}$ sont les plus importantes. En raison de l'asymétrie du potentiel autour des atomes, ces composantes changent de signe pour les deux partenaires + et - d'une paire i d'atomes de part et d'autre du plan de symétrie de la couche; la somme sur les atomes de la cellule dans (3.2) n'est donc finie que pour les modes optiques tels que $\eta_{iz}^+ + \eta_{iz}^- = 0$. Nous appellerons ces modes «homopolaires» puisqu'ils ne créent pas de champ de polarisation même si les atomes sont chargés. En raison du plan de symétrie, ils sont des modes propres de $H_{rés}$, de fréquence ω que l'on peut considérer comme constante avec le nombre d'onde $\mathbf{k}$ du phonon optique; H_{int} prend dès lors la forme de 2^e quantification:

$$H_{int} \cong \sum_k (\hbar/2 M N \omega)^{1/2} (\varepsilon_d/a) (a_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} + c.c.) \quad (3.3)$$

où a_k et a_k^+ sont les opérateurs d'annihilation et de création du phonon d'état $\mathbf{k}$.

Dans cette expression, la combinaison

$$\varepsilon_d/a \sqrt{M} \omega = \sum_i (2/M_i^+ \omega)^{1/2} \langle \mathbf{n} | \partial V(\mathbf{r} - \mathbf{n}) / \partial \eta_{iz}^+ | \mathbf{n} \rangle \quad (3.4)$$

caractérise un oscillateur cellulaire équivalent vibrant à la fréquence homopolaire ω et de masse réduite M , combinaison de masses effectives M_i^+ d'un partenaire de la i^e paire dépendant des conditions d'équilibre de la cellule; le mouvement de cet oscillateur équivalent affecte l'énergie des porteurs par le potentiel de déformation ε_d mesuré pour la déformation unité de sa dimension linéaire à l'équilibre a . Ces définitions font visiblement le pont entre la présente description atomique de la couche et celle de l'introduction, qui dotait la couche d'un potentiel en forme de puits de largeur variable.

En résumé, le système couplé a pour hamiltonien effectif

$$H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + \sum_{\mathbf{n}} V(\mathbf{r} - \mathbf{n}) + \sum_{\mathbf{k}} (V_k a_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} + c.c.) + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega a_k^+ a_k \quad (3.5)$$

avec

$$V_k = (\hbar/2 M N \omega)^{1/2} (\varepsilon_d/a) .$$

La version équivalente dans l'approximation de la masse effective s'écrit

$$H = \varepsilon_s - 4 I_s - \hbar^2 \nabla_z^2 / 2m + \sum_{\mathbf{n}_z} Z(\mathbf{z} - \mathbf{n}_z) + (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) / 2m_s \\ + \sum_{\mathbf{k}} (V_k a_k e^{i\mathbf{k}(\mathbf{s} - \mathbf{n}_z)} + c.c.) + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega a_k^+ a_k \quad (3.6)$$

puisque, dans les structures en couches, l'énergie peut être développée en série de $\hat{p}_x$ et $\hat{p}_y$ seulement.

Les valeurs propres *inférieures* de ce type d'hamiltonien peuvent être évaluées par une méthode variationnelle qui a jusqu'ici trouvé ses applications principales dans le problème du polaron [2]: des fonctions d'essai de même symétrie de translation que l'hamiltonien sont construites de façon à représenter une particule arbitrairement distribuée dans un réseau vide lui-même arbitrairement déformé; cette excitation globale a un vecteur quasi-impulsion $\mathbf{p}$ et peut s'écrire [3]:

$$|\Psi\rangle = \sum_{m,n} \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{n}/\hbar}}{\sqrt{N}} \cdot q_{mn} |\mathbf{m}\rangle U_n |0\rangle$$

$$U_n = \exp \left\{ \sum_k (f_k^* e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} a_k - a_k^+ f_k e^{-i\mathbf{k}\mathbf{n}}) \right\}. \quad (3.7)$$

Les q_{mn} , tels que $\sum_m q_{mn}^2 = 1$, sont les paramètres variationnels décrivant la particule, et les $|f_k|^2$, paramètres variationnels du réseau, dénombrent, dans l'approximation de TOMONAGA [4], les quanta virtuels d'état $\mathbf{k}$ décrivant des distorsions élastiques et réversibles du réseau isolé vide $|0\rangle$. Enfin les niveaux inférieurs du système couplé et les états propres correspondants sont donnés au premier ordre par les minima en fonction des q_{mn} et f_k de l'espérance mathématique

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (3.8)$$

L'application de cette méthode variationnelle à l'interaction quantique dans les structures en couches conduit aux résultats d'intérêt physique suivants:

a) A la limite de *couplage faible*, l'excitation globale se comporte comme une quasi-particule libre dotée d'une self-énergie et d'une résistance accrue à l'accélération. En termes d'une constante de couplage

$$g^2 = (m_s/4\pi M N_s) (\varepsilon_d/a \hbar \omega)^2 \ll 1 \quad (3.9)$$

représentant le nombre total de phonons virtuels accompagnant la particule, le spectre de la quasi-particule s'écrit:

$$E = \varepsilon_s + \varepsilon_z - 4 I_s - g^2 \hbar \omega \cdot \ln(1 + \Delta\varepsilon/\hbar \omega) + (p_x^2 + p_y^2)/2m \cdot (1 + g^2) - 2 I_z (1 - g^2) \cos(p_z d_z/\hbar) \quad (3.10)$$

où $\Delta\varepsilon$ est la largeur de la bande de conduction dans le cristal rigide.

b) A la limite de *couplage fort*, l'excitation représente une particule trappée par le réseau dans l'espace d'une cellule primitive; celle-ci subit alors une distorsion considérable décrite par γ^2 phonons virtuels, où

$$\gamma^2 = \varepsilon_d^2/2 M a^2 \omega^2 \hbar \omega \gg 1. \quad (3.11)$$

Le spectre devient

$$E = \varepsilon_s + \varepsilon_z - \gamma^2 \hbar \omega - e^{-\gamma^2} \in(\mathbf{p}) \quad (3.12)$$

et caractérise une quasi-particule de self-énergie comparable à la largeur de bande originelle, mais qui ne peut se mouvoir par propagation de Bloch qu'avec la faible vitesse de groupe correspondant à une masse effective exponentiellement grande. La mobilité de telles particules est extrêmement petite [5] ($< 10^{-2}$ cm²/v.sec).

c) La transition d'une limite de couplage à l'autre est *discontinue*; elle se produit à une valeur critique du couplage ($g^2 = 1/2$ dans l'approximation de tight-binding) situant la condition où l'autotrappe dans une cellule est énergétiquement plus favorable que la délocalisation dans le cristal entier. Toute localisation intermédiaire représente un état instable du système, ce qui est une propriété spécifique des interactions par forces à courte portée [6].

4. Mobilités des particules libres

Dans le cas de forces à courte portée, le formalisme du temps de relaxation suffit pour décrire la distribution des porteurs en équilibre dans un champ électrique [7]; ce temps est donné par

$$\tau^{-1} = (\tau^+)^{-1} + (\tau^-)^{-1}$$

$$(\tau^\pm)^{-1} = \sum_{k, p'} (2\pi/\hbar) |Q_{p'k}^\pm|^2 \delta\{\varepsilon_{p'} - (\varepsilon_p \pm \hbar\omega)\} \quad (4.1)$$

où + et - se réfèrent aux processus de relaxation faisant intervenir l'absorption ou l'émission de phonons. $Q_{p'k}$ sont les éléments de matrice de l'énergie d'interaction (3.2) entre états du système non perturbés. Tenant compte des évaluations (2.17, 3.3, 3.9), on trouve aisément que l'interaction quantique détermine un temps de relaxation indépendant de l'énergie, par exemple:

$$(\tau^+)^{-1} = 4\pi\omega g^2 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1} \quad (4.2)$$

Enfin, pour $kT < \hbar\omega$ la mobilité des porteurs dans un champ parallèle aux couches et transportant un courant parallèle à ce champ a la valeur

$$\mu = (e/m_s\omega) (e^{\hbar\omega/kT} - 1)/4\pi g^2$$

$$\cong 9 (m_e/m_s) (e^{\hbar\omega/kT} - 1)/g^2 \hbar\omega \text{ [cm}^2/\text{v.sec.]} \quad (4.3)$$

où m_e est la masse électronique et $\hbar\omega$ et kT sont exprimés en centièmes d'électronvolt.

Le même calcul pour l'interaction avec les phonons acoustiques dans les structures en couches aboutit à une dépendance de la mobilité en T^{-1} (au lieu de $T^{-3/2}$ dans les solides semiconducteurs quasi-isotropes non dégénérés, différence due aux comportements différents de la densité d'états en fonction de l'énergie).

Enfin, si les cristaux en couches réels présentent une polarisabilité ionique due à la présence de «charges résiduelles» sur les atomes, l'interaction dite «polaire» des porteurs avec le champ de polarisation peut limiter leur mobilité [8]; dans ce cas, le comportement de cette grandeur avec la température est décrit par $(kT/\hbar\omega_p) (e^{\hbar\omega_p/kT} - 1)$ où ω_p est la fréquence des vibrations optiques longitudinales créant le champ de polarisation. Ces différences quantitatives du comportement de la mobilité suivant l'interaction en jeu nous serviront de test pour identifier l'interaction dominante dans les résultats expérimentaux.

5. Conclusions de l'étude théorique

Ainsi se terminent les investigations théoriques indispensables pour confronter notre modèle à variables séparées à l'expérience. Dans cette perspective, nos conclu-

sions sur la conduction électrique dans les structures en couches se résument en 4 points:

a) parmi les interactions par forces à courte portée, l'interaction quantique est la plus forte.

b) elle détermine les processus de relaxation dominant à haute température. Elle dote la mobilité des porteurs libres d'un comportement caractéristique, essentiellement déterminé par la variation de la population des phonons optiques.

c) ce comportement diffère de celui que déterminerait l'interaction polaire, unique moyen de distinguer ces deux interactions dont il est difficile de prédire l'intensité relative.

d) la mobilité des particules libres et couplées au réseau par l'interaction quantique a une borne numérique inférieure correspondant au couplage critique à partir duquel les particules sont piégées dans le réseau.

Nous nous attendons en conséquence à pouvoir mesurer aisément l'interaction quantique couplant les particules libres au réseau des cristaux en couches. Si l'interaction polaire intervient par accident, nous avons le moyen de le reconnaître par l'analyse du comportement thermique de la mobilité.

6. Résultats expérimentaux

Les figures 4, 5 et 6 représentent en fonction de la température les mobilités des porteurs libres relevées dans des séries d'échantillons monocristallins de GaSe, MoS₂, MoSe₂ et WSe₂. Ces données résultent de mesures à quatre points de la résistivité et de l'effet Hall sur des échantillons minces où le champ électrique est parallèle aux couches et le champ magnétique normal à celles-ci.

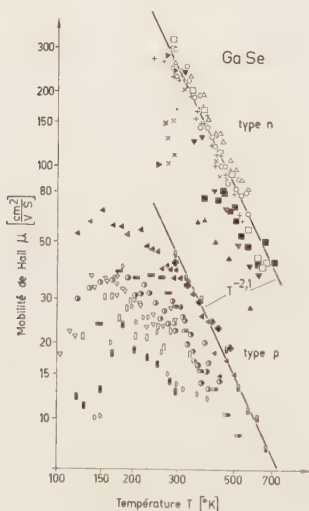


Figure 4

Mobilité des porteurs négatifs et positifs dans les échantillons de GaSe

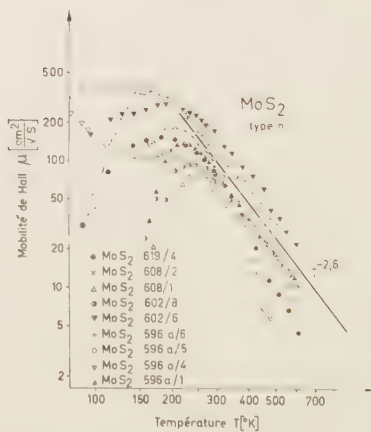


Figure 5

Mobilité des porteurs négatifs dans les échantillons de MoS₂

On constate que dans les quatre composés, la mobilité expérimentale μ des porteurs tend à haute température vers un comportement décroissant et représentable par $\mu \sim T^{-n}$ avec n compris entre 2 et 3. Puisque ce comportement asymptotique est commun à plusieurs échantillons, il s'agit du comportement intrinsèque tel que le déterminent les processus de relaxation dûs à l'interaction des porteurs avec le réseau cristallin.

Aux températures plus basses interviennent en outre des processus extrinsèques d'effet variable suivant l'échantillon; ils sont vraisemblablement liés à des désordres structuraux et seront laissés de côté.

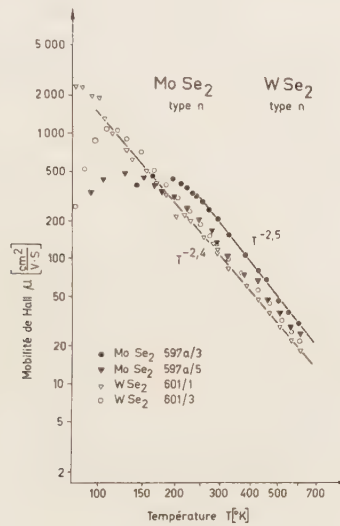


Figure 6

Mobilité des porteurs négatifs dans les échantillons de MoSe₂ et WSe₂

7. Interprétation

Les 4 composés testés ont la structure caractéristique en couches peu liées [9]; les anions occupent les bords des couches et font avec les cations internes des liaisons asymétriques pyramidales. Ce mode de liaison caractéristique est physiquement dû au fait que les anions possèdent plus d'électrons que nécessaire pour les liaisons covalentes avec les cations. De ce fait, ils en gardent une paire non partagée qui interdit une direction de l'espace aux liaisons covalentes, direction où prévalent seulement les forces van der Waals assurant la cohésion intercouche. Cette cohésion est assez faible pour que le mode d'empilement des couches, qui varie suivant le composé, n'ait pas d'influence significative sur la mobilité horizontale des porteurs.

La figure 7 résume les résultats théoriques et expérimentaux en comparant les exposants de la température qui décrivent les comportements des mobilités autour de 300° K. Les valeurs théoriques du §3 sont reportées en fonction du quantum de vibration optique, paramètre qui caractérise les propriétés dynamiques du réseau, pour l'interaction acoustique, courbe A, l'interaction polaire, courbe B, et l'interaction quantique, courbe C.

Cette figure montre nettement que les interactions avec les modes acoustiques ou polaires n'expliquent pas les comportements mesurés. En effet, d'une part, les exposants expérimentaux sont nettement supérieurs à l'unité, et l'interaction acoustique ne peut être tenue pour dominante comme prévu plus haut. D'autre part, l'interprétation par l'interaction polaire impliquerait des énergies de vibration incompatibles avec les valeurs rencontrées dans des semiconducteurs surtout covalents (tels que les composés cités en marge à gauche de la figure) et plutôt réservées aux oxydes métalliques à caractère ionique prépondérant (tels que ceux mentionnés à droite). On peut par ailleurs relever que la structure en couches exige des liaisons peu ioniques, puisque l'attraction van der Waals domine la répulsion coulombienne entre charges résiduelles sur les anions de couches adjacentes. Cet argument structural suggère, en accord avec l'expérience, que l'interaction polaire est faible et ne domine pas la conduction.

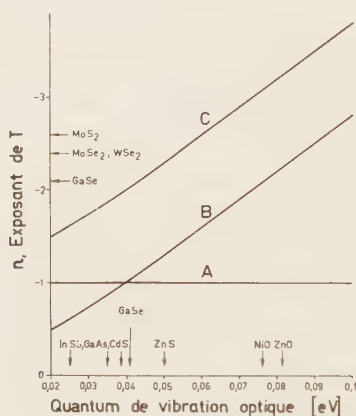


Figure 7

Comportements théoriques et expérimentaux de la mobilité avec la température

En revanche, l'interaction quantique explique aisément les résultats expérimentaux: elle implique des fréquences de vibration optique typiques de semiconducteurs covalents. Dans le cas du GaSe, l'analyse dynamique du réseau montre que la vibration homopolaire verticale a une fréquence proche de celle de la vibration polaire horizontale, que l'on a mesurée autour de 0,04 eV comme fréquence du rayon restant à l'incidence normale aux couches; la figure montre que l'interaction quantique donne lieu à un excellent accord entre les mesures indépendantes de fréquence et de mobilité.

Le comportement des mobilités expérimentales désigne donc nettement l'interaction quantique comme responsable des processus de relaxation dominants. Quant aux valeurs absolues de ces mobilités, elles indiquent, selon la formule (4.3), que le couplage des particules libres est assez fort: à un facteur près dépendant des masses effectives encore inconnues, la constante de couplage g^2 est de l'ordre de 0,1 et le potentiel de déformation de 5 eV/Å. Cette valeur indique – comme on peut s'y attendre au vu des distributions des potentiels horizontaux et verticaux d'une part, et de l'autre au vu de la symétrie plan miroir des couches – que les particules détectées ont toutes leur fonction d'onde verticale formée des combinaisons symétrique ou anti-

symétrique des mêmes orbitales de liaison anion-cation de chaque côté du plan de symétrie. Il est alors aisé de voir, à partir du modèle du puits profond, que le potentiel de déformation déduit des mesures correspond à des extentions verticales des fonctions d'onde de l'ordre de 4 Å. Cette distance est proche de l'épaisseur des couches mesurée comme distance totale entre anions selon la verticale.

L'interprétation est donc également compatible avec les données cristallographiques, tout en laissant des marges raisonnables aux valeurs numériques que peuvent prendre les paramètres encore inconnus. Nous en concluons que l'interaction quantique fournit une interprétation cohérente de nos mesures dans le cadre de connaissances dont nous disposons aujourd'hui sur les cristaux examinés.

Il reste à noter que les constantes de couplage suggérées par les mobilités des particules libres sont remarquablement proches de la constante critique pour l'auto-trappe indiquée au § 3. Cette proximité montre que dans les structures en couches, le couplage quantique est fort, et éventuellement susceptible de provoquer l'autotrappe des particules. Ces structures constituent donc un milieu physique favorable à l'observation de ce phénomène dont la démonstration expérimentale fait encore défaut.

8. Conclusions

Le présent travail résout le problème du mouvement des porteurs de charges dans les cristaux en couches semiconducteurs et propose une interprétation cohérente des propriétés électriques mesurées dans ce genre de cristaux. A partir d'un formalisme permettant de représenter simplement les effets de la structure, cette étude a mis en évidence un mécanisme d'interaction entre porteur et réseau inédit et déterminant les propriétés de transport. A ce titre elle constitue une base éprouvée qui permettra d'aborder l'étude d'autres phénomènes physiques qui s'associent aux structures en couches.

Remerciements

L'auteur exprime ses remerciements au Dr E. MOOSER et au Dr J. L. BREBNER avec qui il a eu des discussions fructueuses. Il remercie également M. M. BOELSTERLI et BECHADE pour leur collaboration dans la préparation des échantillons et le relevé des mesures.

L'auteur remercie la direction de Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genève pour son autorisation de rapporter dans la présente thèse les études et mesures qu'il y a effectuées. Il tient à remercier particulièrement le Dr. E. MOOSER pour son soutien et ses nombreuses suggestions et critiques, ainsi que le Dr. J. L. BREBNER avec qui il a eu des discussions fructueuses. Il remercie également Monsieur H. U. BOELSTERLI qui a procédé à la synthèse des cristaux et Monsieur R. BECHADE qui a voué ses meilleurs soins à la préparation des échantillons et au relevé des mesures électriques. Il remercie enfin Mademoiselle H. OLDRING pour sa préparation patiente du manuscrit.

Références

- [1] G. H. WANNIER, *Elements of Solid State Theory*, University Press, Cambridge 1959.
- [2] E. P. GROSS, *Ann. Phys. (N. Y.)* 8, 78–99 (1959).
- [3] R. R. DOGONADZE, Y. A. CHIZMADZHEV, *Soviet Phys. Solid St.* 3, 12, 2693–2697 (1962).
- [4] D. PINES, *Polarons and Excitons*, Scottish Universities' Summer School 1962, p. 33. Oliver and Boyd, London 1962.
- [5] M. J. KLINGER, *Proc. Int. Conf. Semiconductors Physics. Exeter 1962*, Institute of Physics and Physical Society, London 1962, p. 205.
- [6] Y. TOYAZAWA, *Polarons and Excitons*, Scottish Universities' Summer School 1962, p. 211. Oliver and Boyd, London 1962.
- [7] H. C. BEER, *Galvanomagnetic Effects in Semiconductors*, *Solid St. Phys.*, Suppl. 4, Academic Press, New York 1963, ch. 25, p. 289.
- [8] H. FRÖHLICH, *Polarons and Excitons*, Scottish Universities' Summer School 1962, p. 1. Oliver and Boyd, London 1962.
- [9] P. D. EWALD, C. HERMANN, *Strukturbericht 1913–1928*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1931; F. JELLINEK, H. HAHN, *Z. Naturf.* 16, 11, p. 713, 1961.

